

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
3a	2-{2-[(Ethyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]ethyliden}-1,3-indandion	132 (Zers.) (69)	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (276.4)	Ber. 60.85	5.84	10.14
3b	2-{2-[(Tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]ethyliden}-1,3-indandion	125 (Zers.) (69)	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (288.4)	Ber. 62.48	5.59	9.71
3c	2-{2-[(Benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]ethyliden}-1,3-indandion	124 (Zers.) (62)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (338.4)	Ber. 67.43	5.36	8.28
3d	2-{2-[(Benzylethylimino- λ^6 -sulfanylid)amino]ethyliden}-1,3-indandion	162 (85)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (352.5)	Ber. 68.16	5.72	7.95
3e	2-{2-[(Dibenzylimino- λ^6 -sulfanylid)amino]ethyliden}-1,3-indandion	140 (Zers.) (72)	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ S (414.5)	Ber. 72.44	5.35	6.76
3f	2-[[[(Ethyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-indandion	179 (Zers.) (84)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (262.3)	Ber. 59.52	5.38	10.68
3g	2-[[[(Benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-indandion	170 (84)	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (324.4)	Ber. 66.65	4.97	8.64
3h	2-[[[(Benzylethylimino- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-indandion	178 (Zers.) (89)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (338.4)	Ber. 67.43	5.36	8.28
3i	2-[[[(Iminodimethyl- λ^6 -sulfanylid)amino](methylthio)methyl]en]-1,3-indandion	172 (71)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂ (294.4)	Ber. 53.04	4.79	9.52
3j	2-[[[(Tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino](methylthio)methyl]en]-1,3-indandion	154 (Zers.) (78)	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (320.4)	Ber. 56.23	5.03	8.74
3k	2-[[[(Benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino](methylthio)methyl]en]-1,3-indandion	127 (Zers.) (65)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (370.5)	Ber. 61.60	4.90	7.56
3l	2-[[[(Benzylethylimino- λ^6 -sulfanylid)amino](methylthio)methyl]en]-1,3-indandion	142 (Zers.) (58)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (384.5)	Ber. 62.47	5.24	7.29
3m	1-Acetyl-3-[[[(ethyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	161 (96)	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (291.4)	Ber. 57.71	5.88	14.42
3n	1-Acetyl-1,3-dihydro-3-[[[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]methyl]en]-2H-indol-2-on	148 (Zers.) (89)	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (303.4)	Ber. 59.39	5.65	13.85
3o	1-Acetyl-3-[[[(benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	175 (Zers.) (73)	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (353.4)	Ber. 64.57	5.42	11.89
3p	1-Acetyl-3-[[[(benzylethylimino- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	143 (87)	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ S (367.5)	Ber. 65.37	5.76	11.44
3q	5-[[[(Iminodimethyl- λ^6 -sulfanylid)amino](methylthio)methyl]en]barbitursäure	188 (80)	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₃ S ₂ (276.3)	Ber. 34.77	4.38	20.28
3r	5-[(Methylthio)[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]methyl]en]barbitursäure	180 (Zers.) (53)	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₃ S ₂ (302.4)	Ber. 39.72	4.67	18.53
3s	2,2-Dimethyl-5-[[[(methylthio)[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]methyl]en]-1,3-dioxan-4,6-dion	161 (Zers.) (85)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₂ (318.4)	Ber. 45.27	5.70	8.80
3t	2,2-Dimethyl-5-[[[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]methyl]en]-1,3-dioxan-4,6-dion	179 (92)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ S (272.3)	Ber. 48.52	5.92	10.29
3u	5-[[[(Benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	127 (53)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (322.4)	Ber. 55.89	5.63	8.69
3v	5-[[[(Benzylethylimino-1 λ^6 -sulfanylid)amino]methyl]en]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	140 (54)	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ S (336.4)	Ber. 57.13	5.99	8.33
4a	2,4-Dimethyl-5H-indeno[1,2-c][1,2 λ^4 ,6]-thiadiazin-5-on	135 (13)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ OS (230.3)	Ber. 62.59	4.38	12.16
4b	2-Ethyl-4-methyl-5H-indeno[1,2-c][1,2 λ^4 ,6]-thiadiazin-5-on	101 (12)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OS (244.3)	Ber. 63.91	4.95	11.47
4c	2-Benzyl-4-methyl-5H-indeno[1,2-c][1,2 λ^4 ,6]-thiadiazin-5-on	108 (3)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ OS (306.4)	Ber. 70.56	4.61	9.14
4d	2-Methyl-4-(methylthio)-5H-indeno[1,2-c][1,2 λ^4 ,6]-thiadiazin-5-on	198 (Zers.) (16)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ OS ₂ (262.3)	Ber. 54.94	3.84	10.68
4e	2-Ethyl-4-(methylthio)-5H-indeno[1,2-c][1,2 λ^4 ,6]-thiadiazin-5-on	121 (26)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OS ₂ (276.4)	Ber. 56.50	4.38	10.14
5a	1-Acetyl-3-[[[ethylmethyl[(phenylcarbamoyl)imino]- λ^6 -sulfanylid]en]amino]methyl]en]-1,3-dihydro-2H-indol-2-on	107 (84)	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₃ S (410.5)	Ber. 61.45	5.40	13.65
5b	1-Acetyl-1,3-dihydro-3-[[[tetrahydro(methylsulfonyl)imino]-1 λ^6 -thiophen-1-yliden]amino]methyl]en]-2H-indol-2-on	190 (Zers.) (79)	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S ₂ (381.5)	Ber. 50.38	5.02	11.02
6a	2-(Aminomethylen)-1,3-indandion	214 (17)	C ₁₀ H ₇ NO ₂ (163.3)	Ber. 69.36	4.07	8.09
6b	5-(Aminomethylen)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	206 (47)	C ₇ H ₉ NO ₄ (171.2)	Ber. 49.12	5.30	8.18
7	4d-2,4-Dinitrophenylhydrazon	100 (Zers.) (62)	C ₁₈ H ₁₄ N ₆ O ₄ S ₂ (442.5)	Ber. 48.86	3.19	18.99

Die Indenothiadiazine **4a–e** sind rote Feststoffe, die im UV-Spektrum folgende Absorptionsmaxima zeigen: 236, 275, 285, 309 und 358 nm.

Von **4d** ausgehend wurde das Phenylhydrazon **7** hergestellt. Die Verbindungen, in denen das Schwefelatom ein Chiralitätszentrum darstellt, wurden als Racemate gewonnen.

Sowohl die Dialkylschwefeldiimide **1a–f** als auch die Edukte **2a–g** sind leicht zugänglich^{5–10}.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoehchst AG* gilt unser Dank für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien. M. A. J. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal 6304. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 398; KBr-Preßlinge. – UV-Spektren: Perkin-Elmer 555 UV-VIS. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-270 und AM-300. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM-300; TMS interner Standard; [D₆]DMSO als Lösungsmittel. – Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Eigenschaften s. Tab. 2, 3.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–r: Lösungen von 5.0 mmol **1a–f** in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden bei 20 °C portionsweise mit 5.0 mmol **2a–e** versetzt. Je nach Reaktivität der Edukte fällt das Produkt nach wenigen Minuten oder erst nach mehreren Stunden aus. Es wird abgesaugt und aus Ethanol oder Acetonitril umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3s–v: Lösungen von 5.0 mmol **1c–e** in 40 ml wasserfreiem Methylchlorid werden mit 5.0 mmol **2f,g** versetzt und unter Rückfluß erhitzt, bis das Edukt

Tab. 2. IR-Daten von 3–7

Nr.	(IR cm ⁻¹)
3c	3190 (NH); 3070,3030,3000 (Aryl); 2990,2910 (Alkyl); 1685,1610 (CO)
3h	3200 (NH); 3040 (Aryl); 2970,2920 (Alkyl); 1685,1630 (CO)
3l	3300 (NH); 3060 (Aryl); 2970,2940,2920 (Alkyl); 1680, 1640 (CO)
3o	3250 (NH); 3060,3000 (Aryl); 2960,2910 (Alkyl); 1680 (CO)
3q	3290,3140 (NH); 3020,3000 (Aryl); 2920 (Alkyl); 1755, 1720,1690 (CO)
3s	3350 (NH); 2950,2870 (Alkyl); 1690,1640 (CO)
3u	3160 (NH); 2990,2910 (Alkyl); 1710,1670 (CO)
4b	3040 (Aryl); 2950,2910 (Alkyl); 1665 (CO)
4e	3050 (Aryl); 2980,2960,2920 (Alkyl); 1670 (CO)
5a	3300 (NH); 3040,3000 (Aryl); 2960,2920 (Alkyl); 1700, 1635 (CO)
5b	3010 (Aryl); 2990,2960,2940 (Alkyl); 1715,1695 (CO)
6a	3330,3230 (NH ₂); 1690,1640 (CO)
6b	3400,3260 (NH ₂); 3020 (Ethylen); 2980,2930 (Alkyl); 1715,1675 (CO)
7	3320 (NH); 3110 (Aryl); 2970 (Alkyl);

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von 3–6

Nr.	NMR (TMS intern; δ-Werte)
3c	2.77(s,3H,CH ₃); 3.38(s,3H,CH ₃); 4.23(s,1H,NH); 4.88(s,2H,CH ₂); 7.62, 7.71, 7.73(m,9H,aromat)
3h	1.3(t,3H,CH ₃); 3.5(m,2H,CH ₂); 4.6(s,1H,NH); 4.96(d,2H,CH ₂); 7.5(s,5H,Phenyl); 7.7(s,4H,aromat); 8.1(s,1H,CH)
3l	1.29(t,3H,CH ₃); 2.24(s,3H,CH ₃); 3.22(s,1H,NH); 3.53(m,2H,CH ₂); 5.35(s,2H,CH ₂); 7.45, 7.63 (m,9H,aromat); - 6.33(CH ₃); 13.4(CH ₃); 49.38(CH ₂); 62.15 (CH ₂); 107.2(C-2); 120.78, 128.63, 128.84,128.95, 131.53, 132.88, 138.41(aromat); 174.00(methylen); 189.01(CO)
3o	2.59(s,3H,CH ₃); 3.28(s,3H,CH ₃); 4.19(s,1H,NH); 4.9 (q,2H,CH ₂); 7.09, 7.84, 8.08(m,4H,aromat); 7.42, 7.49(m,5H,phenyl); 8.17(s,1H,CH)
3q	2.23(s,3H,CH ₃); 3.6(s,6H,CH ₃); 3.16(s,1H,NH); 10.24(s,2H,NH)
3s	1.6(s,6H,CH ₃); 2.23(m,7H,CH ₃ und CH ₂); 3.60, 3.85 (m,4H,CH ₂); 3.64(s,1H,NH)
3u	1.57(s,6H,CH ₃); 3.32(s,3H,CH ₃); 4.44(s,1H,NH); 4.9 (dd,2H,CH ₂); 7.4–7.5(m,5H,aromat); 8.44(s,1H,CH)
4b	1.23(t,3H,CH ₃); 2.45(s,3H,CH ₃); 3.26(m,2H,CH ₂); 7.7(m,4H,aromat)
4e	1.24(t,3H,CH ₃); 2.4(s,3H,CH ₃); 3.29(m,2H,CH ₂); 7.57–7.75(m,4H,aromat); - 6.0(CH ₃); 11.0(CH ₃); 46.0(CH ₂); 98.0(C-2); 122, 132, 133, 136.6, 137 (aromat); 172.0(C-1); 174.0(C-4); 185.0(CO)
5a	1.44(t,3H,CH ₃); 2.58(s,3H,CH ₃); 3.79(s,3H,CH ₃); 3.96(q,2H,CH ₂); 6.96, 7.16, 7.25(m,5H,phenyl); 7.55, 7.90, 8.10(m,4H,aromat); 8.13(s,1H,CH); 9.76(s,1H,NH)
5b	2.36(m,4H,CH ₂); 2.61(s,3H,CH ₃); 3.10(s,3H,CH ₃); 4.05(m,4H,CH ₂); 7.18, 7.90, 8.10(m,4H,aromat); 8.1(s,1H,CH)
6b	1.60(s,6H,CH ₃); 8.07(m,1H,CH); 9.22(d,2H,CH ₂) - 26.33(CH ₃); 84.17(methylen); 103.37(C-5); 158.98(CO)

2 im DC verschwunden ist. Das Produkt fällt aus der abgekühlten Lösung aus; es kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a–e: 3.0 mmol **3c–e,k,l** werden in Acetonitril unter Zusatz von wenig Ethanol gelöst. Dann wird unter Rückfluß erhitzt, bis das Edukt im DC verschwunden ist. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel; Chloroform/Essigester 1:1) ergibt das Produkt, das aus Ethanol/Ether kristallisiert.

Darstellung von 5a: 1020 mg (3.5 mmol) **3m** werden mit 40 ml Methylchlorid und 400 mg Phenylisocyanat 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingedampft und säulenchromatographisch (Kieselgel; Chloroform/Essigester 1:1) gereinigt. Das Produkt kristallisiert aus dem isolierten Öl.

Darstellung von 5b: 910 mg (3.0 mmol) **3n** werden mit 20 ml Methylenchlorid und 1.0 ml Triethylamin versetzt. 460 mg (4.0 mmol) Methansulfonylchlorid in 10 ml Methylenchlorid werden zugetropft. Nach etwa 2 h bei 20°C fällt das farblose Produkt aus.

Darstellung von 6a,b: Lösungen von 1.0 mmol **3g,h** bzw. **3u,v** in Ethanol werden unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt in der Kälte.

Darstellung von 7: Die Lösung von 104.9 mg (0.40 mmol) **4d** und 237.8 mg (1.2 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 20 ml 50proz. Essigsäure und 10 ml Ethanol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus.

CAS-Registry-Nummern

1a: 13904-95-5 / **1b:** 26073-50-7 / **1c:** 53245-06-0 / **1d:** 30223-22-4 / **1e:** 30223-23-5 / **1f:** 30223-27-9 / **2a:** 46383-34-0 / **2b:** 59117-83-8 / **2c:** 65472-87-9 / **2d:** 64230-48-4 / **2e:** 109480-64-0 / **2f:** 100981-05-3 / **2g:** 15568-86-2 / **3a:** 112424-35-8 / **3b:** 112424-36-9 / **3c:** 112424-37-0 / **3d:** 112424-38-1 / **3e:** 112424-39-2 / **3f:** 112424-

40-5 / **3g:** 112424-41-6 / **3h:** 112424-42-7 / **3i:** 112424-43-8 / **3j:** 112424-44-9 / **3k:** 112424-45-0 / **3l:** 112424-46-1 / **3m:** 112424-47-2 / **3n:** 112424-48-3 / **3o:** 112424-49-4 / **3p:** 112424-50-7 / **3q:** 112424-51-8 / **3r:** 112424-52-9 / **3s:** 112424-53-0 / **3t:** 112424-54-1 / **3u:** 112424-55-2 / **3v:** 112424-56-3 / **4a:** 112424-57-4 / **4b:** 112424-58-5 / **4c:** 112424-59-6 / **4d:** 112424-60-9 / **4e:** 112424-61-0 / **5a:** 112424-62-1 / **5b:** 112424-63-2 / **6a:** 38301-15-4 / **6b:** 15568-88-4 / **7:** 112424-64-3

- ¹⁾ M. A. Jacobi, Teil der geplanten *Dissertation*, Univ. Frankfurt a. M., 1988.
- ²⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1745.
- ³⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1455.
- ⁴⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 383.
- ⁵⁾ M. Haake in *Topics on Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ E. B. Knott, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1482.
- ⁷⁾ M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **321** (2) (1979) 205.
- ⁸⁾ H. Behringer, H. Weissauer, *Chem. Ber.* **85** (1952) 774.
- ⁹⁾ Xian Huang, *Synthesis* **1986**, 967.
- ¹⁰⁾ O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 564.

[317/87]